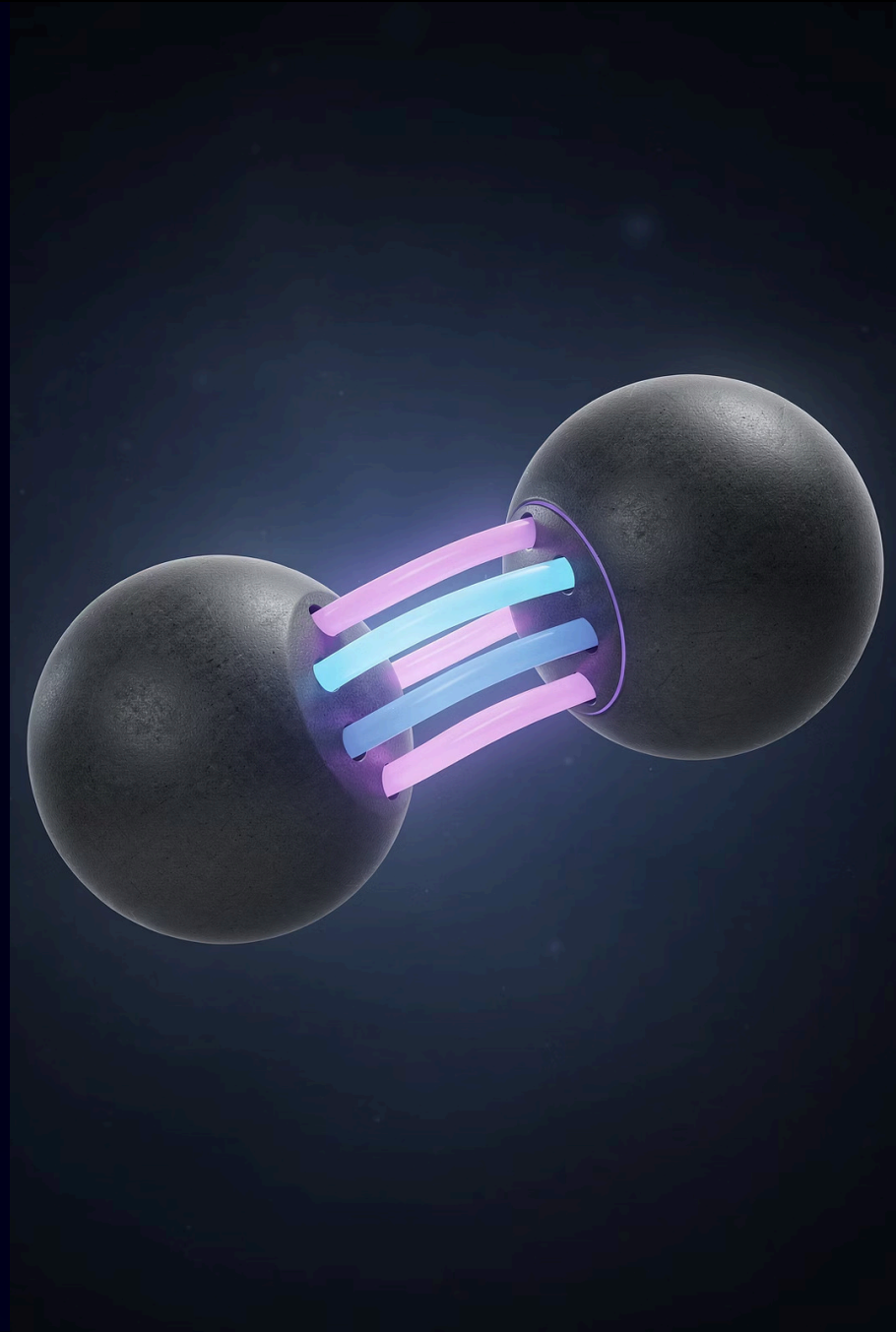
Alkinlerin Yarı İndirgenmesi

Ders Sunumu

Teradigma



Alkin Nedir? Neden Bu Kadar "Gergin"?

→ Üçlü Bağ

Alkinler, iki karbon atomu arasında **üçlü bağ** içeren moleküllerdir

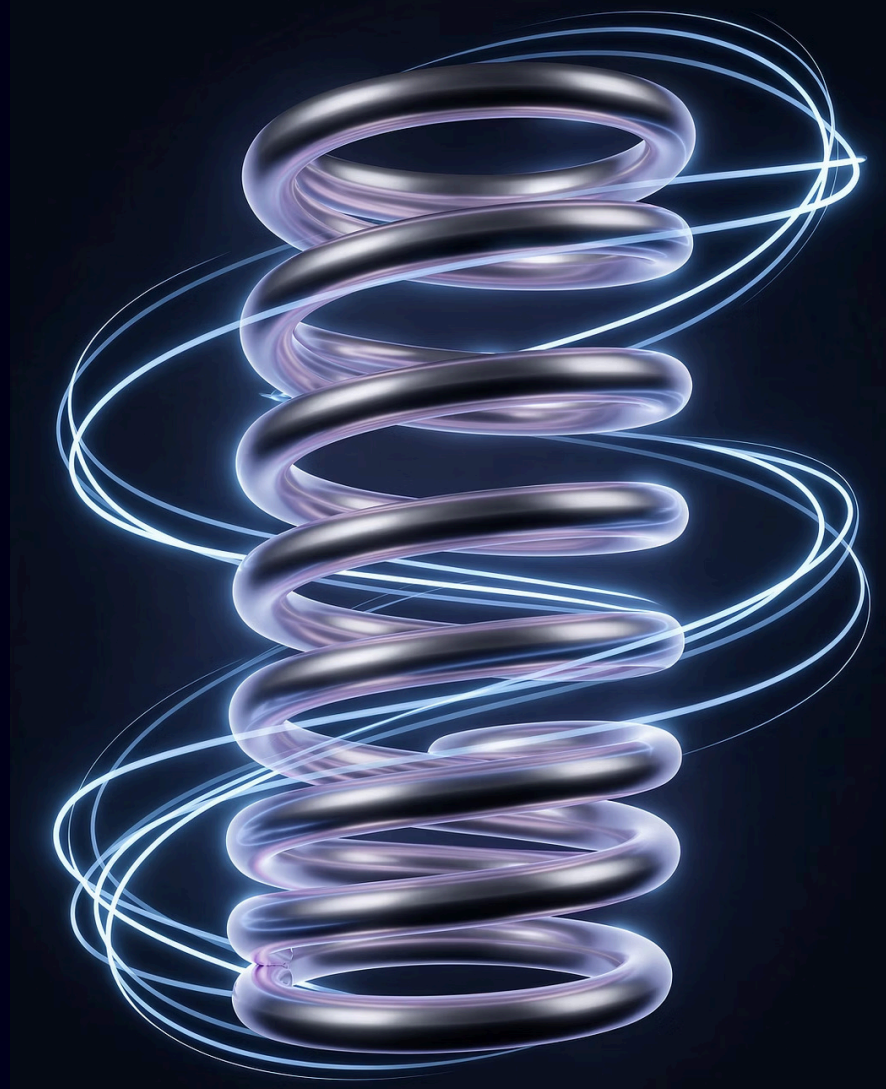
→ Bağın Yapısı

Bu üçlü bağ: bir sigma bağı + onu saran iki pi bağından oluşur

→ Reaktivite

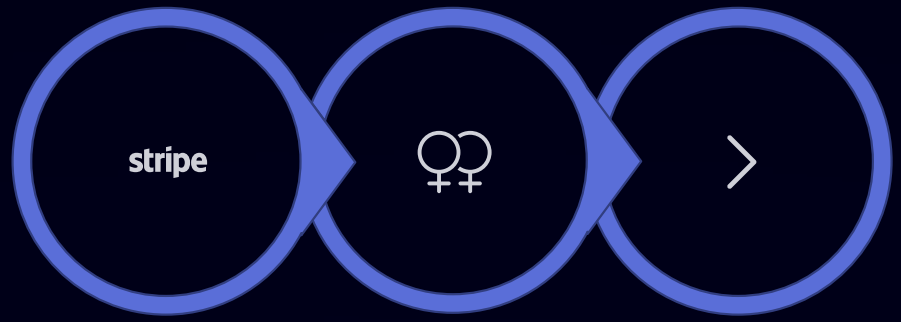
Pi elektron bulutları, dışarıdan gelecek tepkimelere son derece açıktır — molekül adeta bir barut fıçısı gibi enerji yüklüdür

> 🤔 Peki bu kadar enerjik bir molekül, kontrol edilmeden tepkimeye bırakılırsa ne olur?



Kontrolsüz Doyurma: Fren Tutmayan Araba

Aktif bir metal yüzeyinde (örneğin saf paladyum) alkin hidrojenle buluştuğunda tepkime durmaz:



Alkin Alken Alkan

Oysa biyolojik sistemlerin ve sentetik kimyanın ihtiyacı tam doymuş alkan değil; özel bir geometriye sahip **alkendir**

Lindlar Katalizörü: Tasarlanmış Bir Fren Sistemi

İsviçreli kimyager Herbert Lindlar tarafından geliştirilen bu sistem, üç bileşenden oluşur:

Paladyum (Pd)

$CaCO_3$ yüzeyi üzerine yerleştirilmiş; hidrojen gazını atomlarına ayıran ana "motor"

Kurşun Asetat

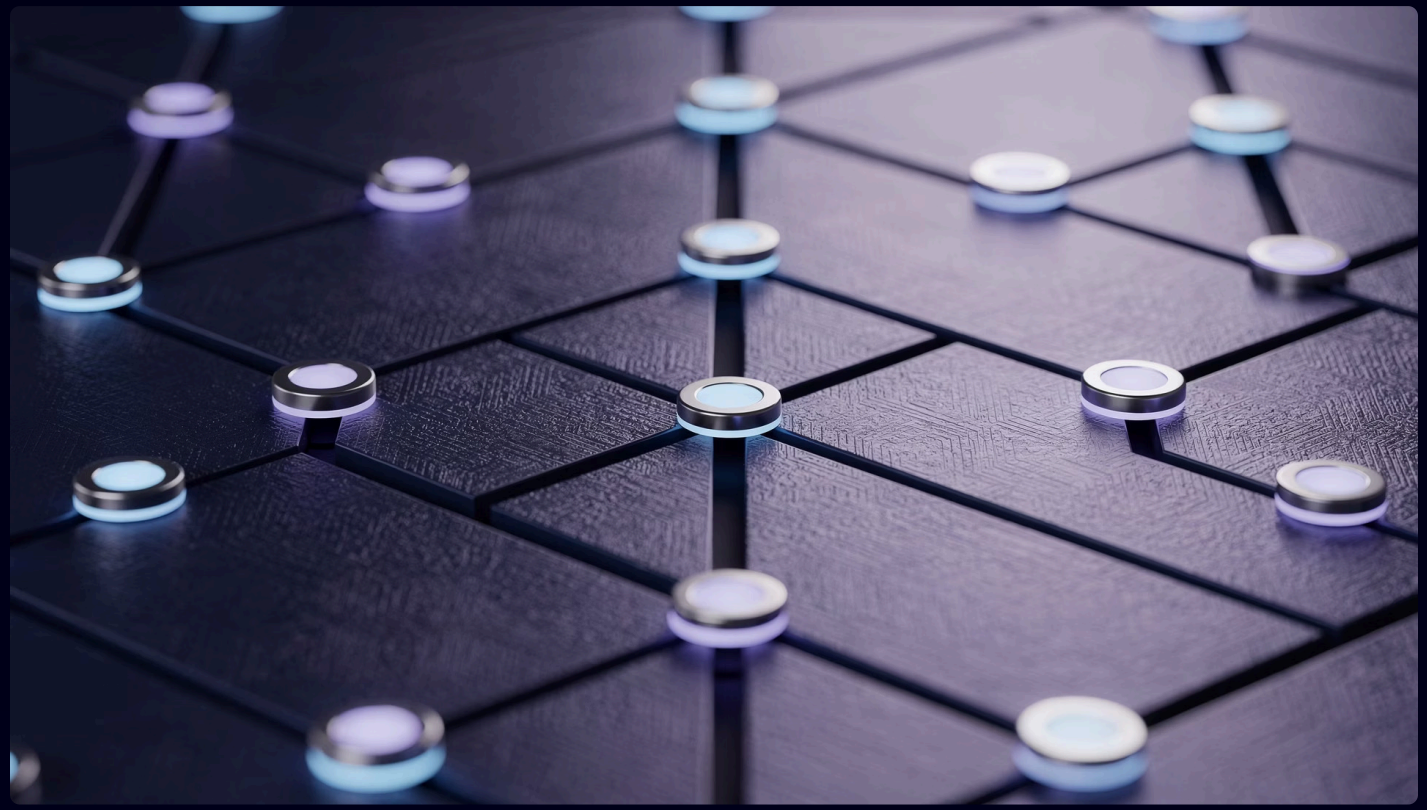
Paladyumun gücünü sınırlandıran birincil modifikatör

Kinolin

Yüzeyi kaplayan, seçici geçişe izin veren "kalıp" molekül

> 💡 Üç bileşenin her biri ayrı bir göreve sahip olacak biçimde tasarlanmıştır — biri diğerinin yerine geçemez

Kurşunun İki Görevi: Geometrik ve Elektronik Etki



Kurşun atomları, paladyum yüzeyindeki aktif bölgelere yerleşerek iki ayrı işlev üstlenecek biçimde konumlandırılmıştır:

Geometrik Etki

Paladyum atomlarını birbirinden izole eder; büyük ve bitişik paladyum kümelerini bozarak tepkimenin alkana kadar ilerlemesini fiziksel olarak engeller

Elektronik Etki

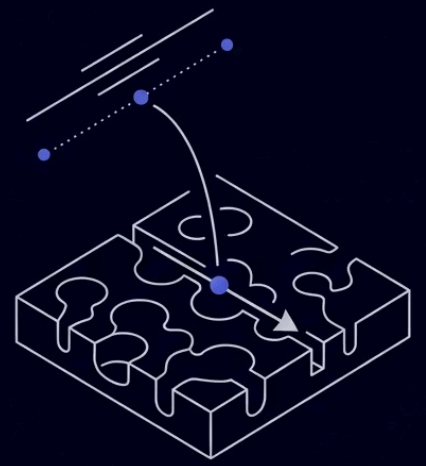
Paladyumun elektron yoğunluğunu değiştirir; oluşan alken yüzeye tutunma gücünü kaybeder ve hemen kopar — bozulmadan ortamdan uzaklaşır

Kinolin: Moleküler Bir Seçicilik Filtresi

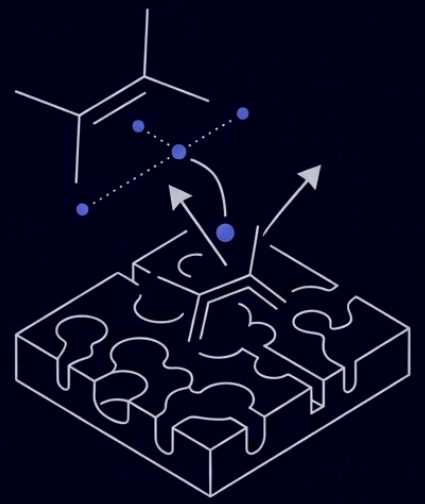
Kinolin, hacimli yapısıyla katalizör yüzeyini kaplayarak bir "sterik engel" (yer darlığı) oluşturacak biçimde konumlandırılmıştır:

- İnce ve uzun yapılı **alkin** molekülleri dar aralıklardan süzülüp yüzeye ulaşabilir
- Tepkime sonucu oluşan **alken** ise daha geniş ve bükülmüş yapısıyla bu dar aralıklara sığamaz, yüzeyden itilir

> 🔍 Böylece istenen ürün, yüzeyde bekletilmeden ortamdan uzaklaştırılır ve tekrar tepkimeye girmesi engellenir



İnce alkin molekülleri dar aralıklardan geçer ve yüzeye ulaşır



Geniş alken molekülleri dar aralıklara sığamaz ve yüzeyden itilir

Syn-Katılma: Cis Geometrisi Nasıl Zorunlu Kılınır?

01

Yüzeye Yatma

Alkin molekülü, metal yüzeyine yatay yaklaşır ve pi bağları üzerinden yüzeye "yatar"

02

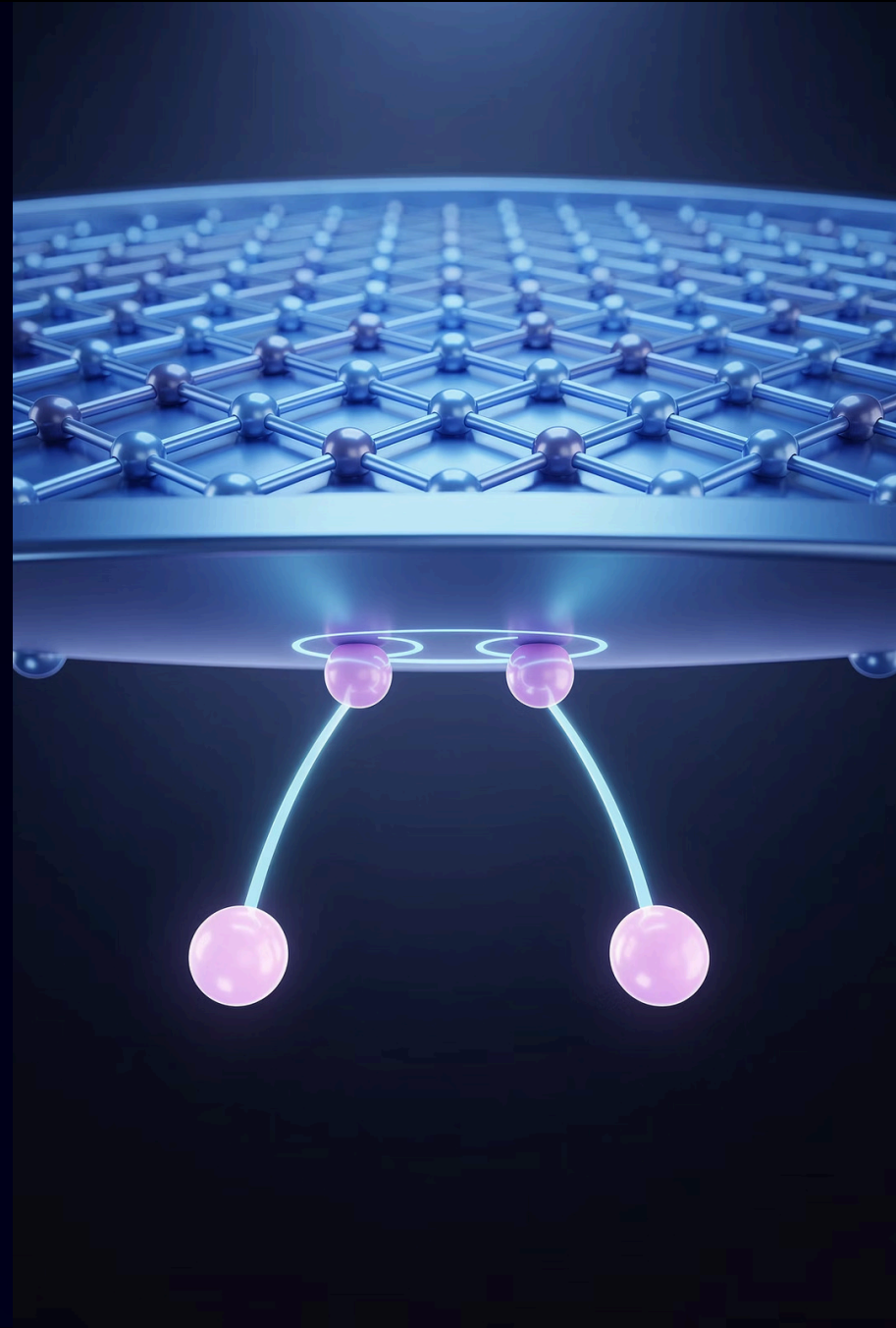
Tek Yönlü Katılma

Yüzeyde bekleyen hidrojen atomları moleküle **yalnızca alttan** — yani tek bir yönden — katılır

03

Cis Geometrisi

İki hidrojen da aynı taraftan eklenince, zincir grupları karşı yöne bükülmek zorunda kalır — **Cis (Z)** izomeri doğar



Termodinamiğe Rağmen "Cis": Maddenin Kendi Tercihi Değil

Fizik yasaları, maddenin her zaman en düşük enerjili ve en "rahat" hali aradığını ortaya koyar:

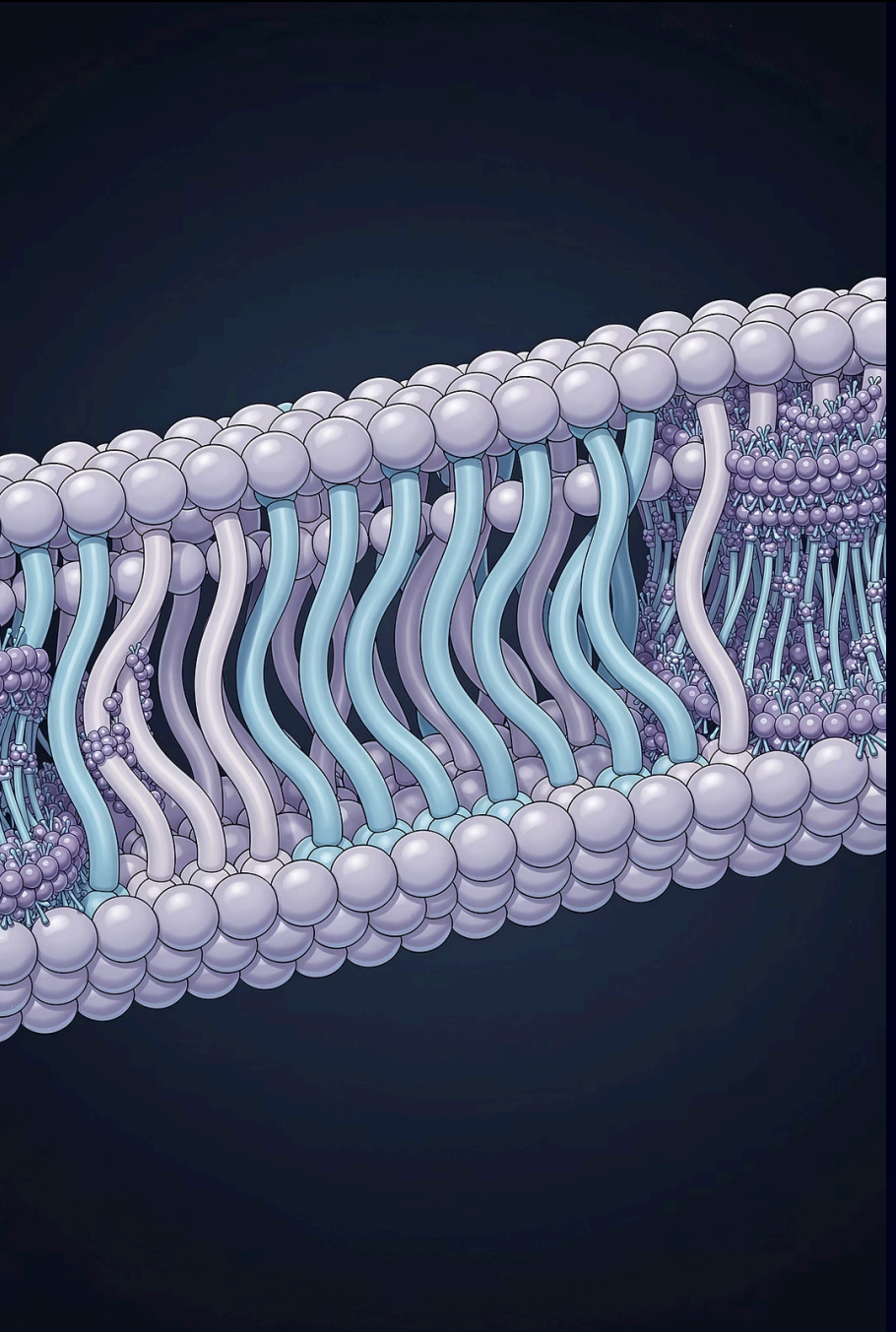
Trans Formu

Gruplar birbirinden uzak, itişme az — kararlı ve rahat

Cis Formu

Gruplar birbirine yakın, gergin ve yüksek enerjili — kararsız

> ❓ Peki neden biyolojik sistemler, inatla ve ısrarla bu "gergin" cis formunu kullanacak biçimde donatılmıştır?



Hücre Zarı: Cis Olmadan Hayat Donardı

Hücre zarı, fosfolipit adı verilen yağ moleküllerinden örülüdür:

Trans veya Doymuş Yapı

Yağ asitleri **trans veya doymuş** yapıda olsaydı, moleküller düz çubuklar gibi birbirine kenetlenir ve zar katılaşırdı — besin giriş-çıkışı durur, hücre ölürdü

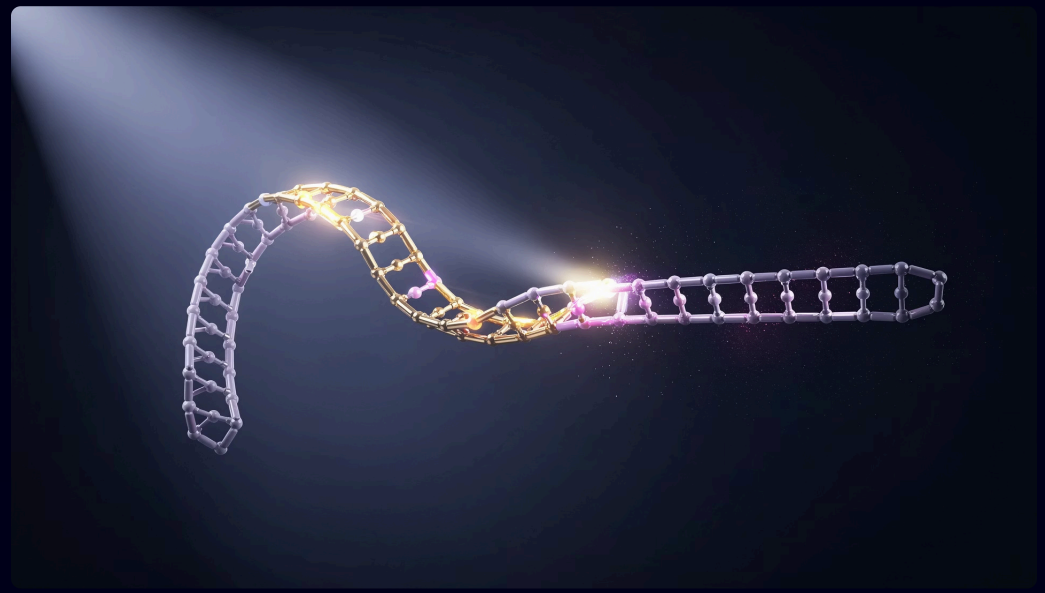
Cis Bağının Rolü

Oleik asit gibi zar yağ asitleri, tam kritik noktada **cis** formunda bir çift bağ içerecek biçimde düzenlenmiştir

Kalıcı Dirsek

Bu cis bağı moleküle kalıcı bir "dirsek" kazandırır; moleküller birbirine tam yanaşamaz, zar düşük sıcaklıklarda da akışkanlığını korur

Görme Mucizesi: Kurulmuş Bir Yay



Karanlıkta Bekleme

Gözde ışığı algılayan **11-cis-retinal** molekülü, karanlıkta gergin ve kararsız cis formunda bekletilecek biçimde düzenlenmiştir

Işık Çarptığında

Bu "kilit" açılır; molekül pikosaniyeler içinde **all-trans** formuna geçer

Sinyal Zinciri

Bu mekanik açılma hareketi bağlı proteini iter → sinir hücreleri uyarılır → beyne "gördüm" sinyali ulaşır

Retinal en baştan trans formunda olsaydı, ışık çarptığında hiçbir şekil değişikliği olmaz ve görme gerçekleşmezdi

Perde ve Fail: Katalizör Araçtır, Sanat Başkasına Aittir

Tepkime kabındaki malzemeler — alkin, hidrojen, metal tozu — şuurdan, hesaptan ve gayeden yoksundur:

Fırça ve Ressam

Bir ressamın fırçası boyaları tuvale sürer; şaheser fırçanın marifeti değil, onu tutan elin ve yöneten aklın eseridir

Lindlar'ın Tasarımı

Lindlar katalizöründeki syn-katılma geometrisi, kinolininin sterik engeli ve kurşunun elektronik ayarı, bir gayeye ulaşmak için tasarlanmış hassas bir düzenektir

Asıl Soru

Laboratuvarda bu düzeneği Herbert Lindlar tasarlamıştır; peki her an milyarlarca hücrede ve gözde cis formunu hatasız üreten enzimleri ve sistemleri kim tasarlamıştır?

Özet: Moleküler Nizamın Üç Katmanı

Alkin → Alken

Kontrolsüz tam doyurma değil, tam da istenen basamakta durdurulmuş bir tepkime — Lindlar katalizörünün üç bileşeniyle birlikte kurgulanmış bir fren sistemi

Cis Geometrisi

Termodinamiğin "rahat" dediği trans yerine, hayatın zorunlu kıldığı gergin cis — hücre zarı akışkanlığı ve görme için vazgeçilmez

Sebep ve Fail

Katalizör bir araçtır; atomlar başıboş değildir — bu hassas düzeni, maddenin kendi kendine kurması mümkün değildir